@: unavailable

1. JP,11-238935,A(1999)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-238935

(43)Date of publication of application: 31.08.1999

(51)Int.Cl.

H01S 3/18

(21)Application number: 10-

(71)Applicant: TOSHIBA CORP

036921

(22)Date of filing:

19.02.1998 (72)Inventor: NISHIO JOSHI

FUJIMOTO HIDETOSHI

(54) GAN COMPOUND SEMICONDUCTOR DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the crystal property of a gallium-nitride-based compound semiconductor growing on a buffer layer at a high yield rate, by constituting a buffer layer on the side of a substrate in the two or more layers with GaAlN, and constituting the butter layer on the side of a GaN-based compound semiconductor layer by InGaN in the laminated structure.

SOLUTION: On a substrate 11, GaXAI1-x (0≤x≤1) as a first buffer layer 12 and InyGa1-yN (0≤y≤1) as a second buffer layer 13 thereon are laminated. A gallium-nitride-based compound semiconductor crystal 14 is grown thereon. The structure of

-13年2年(** 3×即)(b,G8+4) -12第(65/4) 7+第(84/A) A) (06/367) -11 数数

an epitaxial wafer is formed in this way. After the growing nucleus is formed of the first buffer layer 12 by introducing the second buffer layer 13, the crystal defect present in the first buffer layer 12 can be embedded without drawing the growing surface at the layer, wherein the growing speed vertical to the growing direction of the thin-film crystal is relatively high. Therefore, the defect density of the gallium-nitride compound semiconductor or growing thereon can be decreased.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted

MENU SEARCH

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-238935

(43)公開日 平成11年(1999)8月31日

(51) Int.Cl.⁶

微別記号

FΙ

H01S 3/18

H01S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 9 頁)

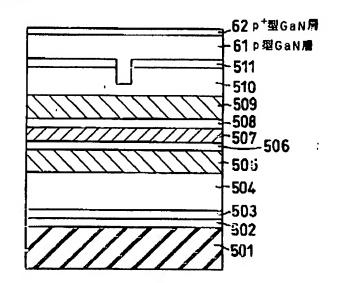
(21)出願番号	特願平10-36921	(71) 出願人 000003078	
		株式会社東芝	
(22) 出顧日	平成10年(1998) 2月19日	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地	
		(72)発明者 西尾 篠団	
		神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地	株
		式会社東芝研究開発センター内	
		(72)発明者 藤本 英俊	
		神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地	株
		式会社東芝研究開発センター内	
		(74)代理人 弁理士 外川 英明	
	•		

(54) 【発明の名称】 G a N系化合物半導体装置及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 窒化ガリウム系半導体薄膜成長では、ナノパイプと呼ばれることもある比較的大きな結晶欠陥等に起因する結晶性および表面モフォロジーが劣悪であるという問題がある。

【解決手段】 未発明は基板上に $Ga_x A I_{1-x} N (OSx \le 1)$ からなる第1のバッファ層設けたGaN系化合物半導体装置などその製造方法を特徴とする。



•

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に2層以上のバッファ層を設け、そのバッファ層上にGaN系化合物半導体層からなる積層構造を構成したGaN系化合物半導体装置において、前記2層以上のバッファ層のうち、基板側のバッファ層を $Ga_XAI_{1-x}N(0 \le x \le 1)$ で構成し、積層構造のGaN系化合物半導体層側のバッファ層を $In_yGa_{1-y}N(0 < y \le 1)$ で構成したことを特徴とするGaN系化合物半導体装置。

【請求項2】反応容器内に反応ガスを供給し、基板上に 800 ℃以下の温度で第1のバッファ層を成長させ、その第1のバッファ層上に、第2のバッファ層を成長させた後、800 ℃以上の温度でGaN 系化合物半導体の結晶を成長させて窒化ガリウム系化合物半導体装置を製造する方法において、前記第1のバッファ層を Ga_x $A1_{1-x}$ $N(0 \le x \le 1)$ で示されると共に、前記第2のバッファ層を In_y Ga_{1-y} $N(0 < y \le 1)$ で示されることを特徴とするGaN 系化合物半導体装置の製造方法。

【請求項3】請求項2記載の成長方法が有機金属を用いた気相成長方法であることを特徴とするGaN系化合物 半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、GaN系半導体の結晶を用いたGaN系化合物半導体装置及びその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、GaN系化合物半導体、例えば、一般式がGa、Al₁₋、N(但しxは0≦x≦1の範囲である)で示される材料の青色発光デバイスが注目を集めている。GaN系化合物半導体の結晶を成長させる方法として、有機金属化合物気相成長法(以下MOCVD法と呼ぶ)が広く知られている。この方法は基板を設置した反応容器内に反応ガスとして有機金属化合物ガスを供給し、結晶成長温度をおよそ900℃~1100℃の高温で保持して、基板上に化合物半導体結晶のエピタキシャル層を成長させる方法である。例えばGaNエピタキシャル層を成長させる場合には、III族ガスとしてトリメチルガリウムと、V族ガスとしてアンモニアとを使用する。

【0003】このようにして成長させたGaN系化合物 半導体のエピタキシャル層を用いて半導体装置を製造す るためには、結晶性を格段に向上させることが不可欠で ある。

【0004】また、MOCVD法を用いて基板上に直接成長された、例えばGaN層の表面は、六角形のピラミッド状、あるいは六角形状の成長パターンとなり、無数の凹凸ができ、その表面モフォロジーは極めて悪くなる欠点がある。表面に無数の凹凸がある表面モフォロジー

の極めて劣悪な半導体の結晶層を使用して例えば青色発 光ダイオードを作ることは、非常に歩留まり悪く、ほと んど不可能であった。

【0005】このような問題を解決するために、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる前に、基板上にAINのバッファ層を成長させる方法 [Appl.Phy.Lett.48, (1986),353 (アプライドフィジックスレターズ48巻、1986年、353頁、および特開平2-229476号公報)]や、GaNのバッファ層を成長させる方法 [Jpn.J.Appl.Phys.30,(1991),L1705、(ジャパニーズジャーナルオブアプライドフィジックス30巻、1991年、L1715頁、及び特開平4-297023号公報)]が提案されている。この方法は、サファイア基板上に、成長温度400~900℃の低温で、膜圧が10~120nmのバッファ層を設けるものである。この方法はバッファ層の上にGaNを成長させることによって、GaN半導体層の結晶性および表面モフォロジーを改善できる特徴がある。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記方法は、バッファ層の成長条件が厳しく制限され、しかも膜厚を非常に精度高く厳密に設定する必要があるため、そのバッファ層を、大面積のサファイア基板、例えば直径約50mmのサファイア基板上全面に、均一に一定の膜厚で形成することが困難である。従って、そのバッファ層の上に形成する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モフォロジーを歩留まり良く改善することが困難であり、また、その結晶性は未だ実用的な半導体との結晶性向上が求められていた。特に、ナノパイプと呼ばれることもある比較的大きな結晶欠陥の存在は、半導体装置の特に信頼性を向上させるときの大きな傷害となることが広く認識されている。

【0007】本発明はこのような事情を鑑みてなされたもので、その目的とするところはバッファ層上に形成されるGaN系化合物の表面モフォロジーを実用レベルまで改善した半導体装置を得ると共に結晶性を向上させて結晶欠陥を大幅に低減させ、更にGaN系化合物半導体装置が安定して、歩留まり良く成長できるための製造方法を提供するものである。

[0008]

【0009】前記第2のバッファ層の厚みは2nm以上200nm以下、さらに好ましくは10nm~100nmの範囲に調整する。その厚さが2nmより薄いと、効果が見えなくなり、200nmより厚いと、当該バッファ層上に形成するGaN系化合物半導体の結晶に多くの結晶欠陥が発生し、表面モフォロジーを悪くする傾向がある。

【0010】(作用) 基板11上にGa、Al₁₋₁、N (0≤x≤1)を第1のバッファ層12として、その上にIn, Ga_{1-y} N (0<y≤1)を第2のバッファ層13として堆積させ、その上に窒化ガリウム系化合物半導体結晶14を成長させた場合のエピタキシャルウエーハの構造を表わす断面図を図1に示し、図2には第2のバッファ層の無い従来のエピタキシャルウエーハの構造を表わす断面図を示す。本発明の第2のバッファ層を形成させた後に、薄膜結晶の成長方向に垂直な成長速度が相対的に速い層で第1バッファ層に存在する結晶欠陥を成長表面に引きずらないように埋没させることができるので、その上に成長される窒化ガリウム系化合物半導体の欠陥密度を非常に低減する事ができる。

【0011】ところでGaNを第1のバッファ層として GaN系化合物半導体結晶を成長させる方法は、Jpn.J. Appl. Phys. 30, (1991), L1705 (ジャパニーズジャーナル オブアプライドフィジックス30巻、1991年、L1 715頁)、及び特開平4-297023号公報等に詳 しく述べられているが、それらの文献に記載されている バッファ層の作用を簡単に述べると以下の内容である。 【0012】低温(約600℃)で成長させるGaNバ ッファ層は多結晶であり、次にこの多結晶のGaNバッ ファ層の上にGaNのエピタキシャル層を成長するため に1000℃まで温度を上げると、GaNのバッファ層 は部分的に単結晶化しGaNエピタキシャル層用の種結 晶として作用することになる。GaNバッファが無い時 にはサファイア基板自身が種結晶となるため、方位が大 きくばらついたGaNの六角柱の結晶が成長してしまう いう内容である。

【0013】本発明のように $In_y Ga_{1-y} N (0 < y \le 1)$ を第1のバッファ直上の第2のバッファとして形成した場合を従来のGaNバッファのみを用いた場合と比較すると以下のようになると考えられる。

【0014】まず、第2のバッファ層として例えばソー0.15のIn, Ga1-, Nを形成する場合を考えると、GaNの融点は1700℃であり、InNの融点は1100℃である。このため、GaA1Nの第1のバッファ層に比べて第2のバッファ層としてソ=0.15のIn, Ga1-, Nを用いる場合では、膜厚方向と垂直な方向の成長速度がGaNより大きいことが期待される。その理由は、単結晶層の最適成長温度を考えることにより理解できる。一般的に1100℃程度の高温が最適成

長温度と考えられるGaNに対し、InNは550℃程 度であるという報告がある。GaNでは550℃という 低温では、成長フロントに凝縮種が付着してから基板上 を移動してキンクあるいはステップまで到達するよりも 先にその場で固層に取り込まれてしまうために単結晶が できないのであるが、InNでは、基板上での凝縮種の 移動が相対的に速いためこのような低温で単結晶成長が 可能であると解釈してよい。また、InNは分解しやす いために I nあるいはN (原始状態なのか、ラジカルな のかという形態は不明)としても成長フロントに留まれ る時間が相対的に長いということも意味しており、ウエ ーハ面内方向への成長速度成分がGaNに比べて十分大 きい訳である。その分、反面としてウエーハ垂直方向へ の成長速度は遅い。GaNでは、その最適成長温度11 00℃付近での成長でも、六角柱状の結晶がまず出来、 それらが築がって平坦な成長になっていく事が知られて いる。このことからも、ウエーハ面内方向と垂直方向の 成長速度比が材料によって異なり、InNの方がGaN よりも面内方向成分が相対的に大きいことが十分予想さ れるのである。

【0015】したがって、成長核供給という非常に成長初期の段階で、まず平坦な成長フロントを形成できることになる。その結果、第2のバッファ上に成長する例えばGaNエピタキシャル層の成長様式としては島状成長から2次元成長への移行が非常に初期の段階あるいは、最初から2次元成長を実現することが出来るようになり、非常に転位密度の低い、結晶欠陥の少ない結晶が得られる、という具合に結晶性の大幅な向上が実現できる等の利点があると考えられる。

【0016】以上のような予測を確認するために、サフ ァイア基板上に600℃で約50nm成長したGaNの 第1のバッファの直上に第2のバッファ層として In、 Gal-y NのIn組成yを変化させた第2のバッファを それぞれ20mmになるように成長させてから、更にそ の上に1100℃でGaNエピタキシャル層を4µnの 厚さで成長させたそれぞれの試料を溶融KOHエッチン グを20秒行なって、表面から穴の密度を光学顕微鏡を 用いて撮影した同じ視野の写真中の六角形の穴の数を数 えることによって計測した。ここではその数をエッチピ ット密度と呼ぶ。エッチピット密度は結晶欠陥の密度と 相関関係にあると考えられるので、結晶性の指標に選ん だ。少ないほど結晶性が良いことに対応する。図3に第 2のバッファ層の I n組成とエッチピット密度との関係 を示す。y=0とはGaNのことであるが比較のために 入れた。但し、GaNを第2のバッファに用いた場合 は、第1のバッファのみと同じことである。また、Ga Nバッファのみの場合には溶融KOHエッチングを実施 するまでもなく穴が顕微鏡観察で見られ、エッチングを すると、ウエーハ全面凸凹になり、ピットの数を数える ことが出来なくなってしまったので、参考までに括弧付

きで示すことにする。

【0017】図3からわかるようにIn組成が高くなるにつれてエッチピット密度が急激に減少し、結晶性が良くなる事がわかる。従って、上記考察通りの効果があることが判明した。

【0018】次に、第1のバッファ上に成長させるGaNの直上に更にIn組成の高い第2のバッファ層を厚く(70nm)成長させた上に1100℃でGaNエピタキシャル層を4μnの厚さで成長させた場合について調べてみた。しかし、意に反してエッチピット密度は明らかに増えてしまっていた。第2のバッファのIn組成を高くすると、第2のバッファ成長時の結晶性は向上するかもしれないものの、GaNエピタキシャル成長を行なう1100℃という高温での耐性が悪くなってくるという別の現象とのせめぎあいで最適値が存在するようである。従って好ましい第2のバッファ層のIn組成はy=0.15を超えないことが望ましい。

[0019]

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細を図示の実施 形態によって説明する。但し、以下に示す実施例は、本 発明の技術思想を具体化するための方法を例示するもの であって、本発明の方法は成長条件、有機金属化合物ガ スの種類、使用する材料等を下記のものに限定するもの ではない。本発明の結晶成長方法は、特許請求の範囲に おいて種々の変形を加えることができる。図4に本実施 形態に用いた有機金属気相成長装置の概略構造を示す。 43は石英製の反応容器でありガス導入管45から原料 ガスを供給し、排気管44よりガスを排出する構成なっ ている。グラファイト製のサセプタ42は高周波加熱コ イル46によって加熱され、サセプタ42の温度は、W 熱電対47によって測定および制御される。基板41は サセプタ42の上に直接置かれ、加熱される構成を取っ ている。この様な結晶成長装置を用いて窒化ガリウム系 化合物半導体の結晶成長を実施した。

【0020】(第1の実施形態)下記の工程でサファイア基板にGaNのエピタキシャル層を 2μ mの厚さで成長させた。

- の 洗浄された直径50.8mmのサファイア基板41を サセプタ42の上に乗せる。
- ② 石英製の反応容器43内を排気管44より真空ポンプ (図示せず)で排気した後、さらに内部を水索で置換する。
- その後、水素ガスを反応ガス導入管45から反応容器43内に供給しながら、サセプタ42を高周波加熱コイル46によって熱電対47指示温度で1060℃まで加熱する。
- ◎ この状態を10分間保持し、サファイア基板41表面の清浄度を高める。

- ♥ 続いてガス導入管45から水素と窒素の混合ガスを供給すると共に、アンモニアガスを供給する。ガス導入管45から供給する水素ガスと窒素ガスの流量はそれぞれ15.5リットル/分、5リットル/分、アンモニアガスの流量は9.5リットル/分とし、この状態で熱電対47指示温度が500℃に安定するまで待つ。
- © その後、第1のバッファ層を形成するため、ガス導入管45からアンモニアガスに加えてTMG(トリメチルガリウム)ガスを3.7×10⁻⁵モル/分で4分流す。ここで膜圧50nmのGaNバッファ層が形成された。®次にガス導入管45からTMI(トリメチルインジウム)ガスを追加供給開始して第2のバッファ層を成長させる。この時TMIガスは1.5×10⁻⁴モル/分で1分間流す。次にTMGガスとTMIガスのみを止めて、バッファ層の形成を止める。ここで膜圧20nmのInGaNバッファ層が形成できた。さらに他のガスは流しながらサセプタ42の温度を熱電対47指示温度で1000℃まで上昇させる。

【0021】(第1の比較例)第1の実施形態の比較として以下の実施形態との比較を行なった。即ち、第2のバッファ層を形成しない以外は、第1の実施形態と同様にしてGaNバッファ層の上に2.0μmのGaNエピタキシャル層を成長させた。

【0022】成長後ホール測定を室温で行ない、本発明によるGaNエピタキシャル層と第1の比較例によるGaNエピタキシャル層のキャリア濃度と移動度とをそれぞれ求めた。

【0023】無添加の結晶を成長した場合にはキャリア 濃度が小さく、しかも移動度が大きい程、結晶性が良くまた不純物濃度が小さい事を表わす。本発明によるGa Nは、キャリア濃度が3×10½ / cm³、移動度約700½ / V・secと非常に良い値を示す。一方、第2のバッファを用いなかった第1の比較例のGa Nは、キャリア濃度が2×10¼ / cm³、移動度が約300cm² / V・secであった。また、転位密度は本発明によるGa Nでは平均すると8×10¼ / cm² であり、従来方法や第1の比較例のGa Nで得られた10% / cm² 以上という値から大幅に低減できるようになったことがわかる。また、従来方法および第1の比較例のGa Nにおいては、ウエーハの温度分布がある程度ついてしまうことがさけられないと考えられるウエーハ周辺部においては、最適温度条件からずれることによると思われ

る穴の発生が多く見られたが、本実施例でのGaNでは、特にウエーハ面内の温度分布を改善する手だてを取らなくとも穴の発生は見られなくなり、穴の発生という問題に対しても十分効果のある余裕ある条件になったためであると解釈される。

【0024】なお、本実施形態では基板材料としてサファイアを用いたが、これに限定される訳ではなく、炭化珪素、スピネル、シリコン等を用いた場合にも従来の第1のバッファのみを用いる場合に比べて格段の差があり、効果大であることが本発明者等の実験によって確認されている。

【0025】(第2の実施形態)第1の実施形態に示した様なGaNが成長できる条件を用いて、次のようにレーザダイオードの作製を行った。第1の実施形態記載ののバッファ層を形成する工程においてので成長した第1のバッファ層の成長温度からより低温にしてから第2のバッファ層を成長させると、第2のバッファ層の低い InGaNバッファ層が成長できる。あらかじめ、色々と第2のバッファ層の成長時の温度を変化させて、その上に成長させるエピタキシャルGaN層の表面モフォロジーとホール測定による移動度とバックグランウンドキャリア濃度を指標に最適温度を選んでおいた。図5に工程断面図を示す。

【0026】ガス導入管45から水索を供給しながら高周波加熱コイル46に通電を開始し、サセプタ42の上に置いたサファイア基板41,501を加熱し、熱電対47の指示が1200℃になるように調整した。以下、熱電対47の指示を単に温度と称する。この温度で10分保持してから温度を600℃まで下げ、安定したところでTMGおよびアンモニアガスの供給を開始し、第1のGaNバッファ層502の成長を50nm分行った。温度を10℃下げてTMIの供給を追加し、第2のInGaNバッファ層503を30nm成長させてから温度を1200℃に再上昇させた。

【0027】次いで、水素で希釈したシランガスとTMGの供給を開始し、珪素添加のn型GaN層504を4μm成長した。その後、トリメチルアルミニウム(以下TMAと略する)を追加供給することによって、珪素添加のn型GaAIN層505を0.6μm成長した。TMAの供給を停止して引き続いてn型GaN層506を0.1μm成長した。TMG、シランの供給を停止した後、温度を800℃まで下げ、安定してからTMGとTMIを供給し、もう1系統ずつ用意したTMGとTMIのラインを用いて多重量子井戸アペアからなる活性層507を作成した。活性層は量子井戸層がIn組成14%で厚さ3.5nm、量子障壁層がIn組成3%で厚さ7nmとなるように成長した。TMIの供給を停止してから温度を1200℃に戻し、安定した所でビスシクロペンタジエニルマグネシウム(以下Cp2 Mgと略する)

を供給してマグネシウム添加のp型GaN層508を $0.1 \mu m$ 成長させた。続いてTMAを追加供給してp型GaAIN層509を $0.6 \mu m$ 成長させた。続いて、TMAの供給を停止してそのままマグネシウム添加のp型GaN 層510を $1 \mu m$ 成長させた。その後、 Cp^2M の供給を停止すると同時に水素で希釈したシランガスを供給してn型のGaN511を $0.1 \mu m$ 成長した。

【0028】その後、TMGとシランガスの供給を停止し、高周波加熱コイル46への通電を停止した。温度が350℃まで下がったところでアンモニアの供給を停止した。

【0029】以上のようにして得られたウエーハをSi O² をマスクに用いた反応性イオンエッチングによって ウエーハの一部をマグネシウム添加のp型GaN層51 Oまで掘った。

【0030】続く工程につき図6を参照しながら説明する。SiO2マスクを弗化水素酸で取り除いた後、もう一度有機金属気相成長装置の中に導入し、今度はアンモニアを流したままで高周波加熱装置46による加熱を開始して、1200℃で安定したところでTMGとCp2Mgを供給し、但しこの時のCp2Mg量は先に成長したp型GaN層510の時と同じ量でまず1μm成長させ、掘った穴を埋めるp型GaN層61を成長した。

【0031】続いてCp2 Mgを急に3倍の量に増やしたp*型GaN層62を成長させた。その後、TMGの供給を停止し、高周波加熱装置46への通電を停止した。温度が850℃まで下がったところでアンモニアの供給を停止した。以上のようにして得られたウエーハは図6に示す様な構造になっていることを、断面電子顕微鏡観察によって確認した。

【0032】また、最表面となる層62の表面状態を肉眼および光学顕微鏡で詳細観察したが、穴とかうねりとかの特徴的な模様等は観察されなかった。次に上述のごとく断面電子顕微鏡観察によって確認した最表面からn型GaN層504までの距離を基にしてエッチング条件を決定し、メタルマスクを用いた反応性イオンエッチングによってウエーハの一部をマグネシウム添加のn型GaN層504まで掘った。

【0033】マスクを付けてからn型用のTiとAlの合金を蒸篭した。p⁺型GaN層62上のSiO²マスクを弗化水素酸で除去し、n型GaN層504上の前記TiとAlとの合金の上にSiO²マスクを付けてからPtとVを蒸着して、SiO²マスクを取り除いた後800℃で10分間窒素雰囲気で熱処理を行うことでn型、p型共にオーム性電極特性を得た。

【0034】以上のようにして作成した半導体レーザは、室温で特性の測定を実施したところ、4.5Vの電圧下で、20mAの電流が流れ、連続発振していることを確認した。この状態で連続で試験を続行し、動作電流

が2倍になるまでの寿命を測定した。寿命を測定した素子は全数で230個であったが、5000時間の寿命を示した素子は212個であり、本発明の方法を用いない場合は1枚のサファイア基板上に数多く作成された素子の内、連続発振する素子は30個だけであり、その時5V、20mAで室温にて連続発振していたが、5000時間の寿命を持つ素子わずか2個であったことに比べて格段の進歩が確認できた。

【0035】このように本実施形態によれば、レーザの 室温連続発振の動作電圧、電流値の低減が図られること はもちろんのこと、寿命を飛躍的に向上させることがで きる。更に、ウエーハ面内での特性分布も顕著な特徴が 見られず、素子の歩留まりが高くなることに大きく寄与 していることも同時に確かめられた。

【0036】(第3の実施形態)第1の実施形態に示し た様なGaNが成長できる条件を用いて、次のようにレ ーザダイオードの作製を行った。第1の実施形態記載の ◎ ◎ のバッファ層を形成する工程において ◎ で成長させ る第1のバッファ層の成長温度から®で成長させる第2 のバッファ層の成長温度まで徐々に成長温度を変化させ ると共に、Oのはじめには流さなかったTMIを温度変 化に合わせて供給し、その供給量を徐々に増やして®で 流すTMI量まで変化させた。即ち、明確な第1のバッ ファ層と第2のバッファ層という界面を形成せず、徐々 にGaNからのInGaNに変化する部分を持つバッ ファ層を用いて、その上にエピキシャルGaN層を成長 させた。その後の工程は、例えば第2の実施形態に記載 した半導体レーザの製造工程や、あるいは第4の実施形 態に記載した発光ダイオードの製造工程を適応して、各 々性能を評価したが、遜色無い結果が得られた。即ち、 厳密に第1のバッファ層と第2のバッファ層が分離して 存在していなくとも、すなわち徐々にIn組成が変化す る層を挟んでいても、それぞれの役割を果たしさえすれ ばそれで良く、同様の効果が得られることが分かった。 【0037】(第4の実施形態)第3の実施形態におい て、第1のバッファ層と第2のバッファ層との境界は不 鮮明になっていてもよい場合の説明をしたが、次に、第 1のバッファ層と第2のバッファ層の間の厳密な意味で の別の層、あるいはそれを変質層とも呼べるような極薄 い層を有していても同等以上の効果が得られる場合につ き説明する。即ち、広い意味では第1のバッファ層の最 上部と言い換えても同じ事なのであるが、本発明者等が 種々行なった実験の中で、第1のバッファ層の成長の最 終段階で、モノシランガスを成長装置に導入することに よって、Si濃度の高い第1のバッファ層を、ほとんど Si濃度を検出できない第1のバッファ層のほとんどの 部分の上に設ける (第1のバッファ層の最上部のみにS iを添加した部分を形成することと同義)ことは、この 部分を導入しない場合に比べてより効果が大きい場合も 見うけられた。これは、Siの導入によって第1のバッ

ファ層の最表面部の核形成が助長され、その上に成長する第2のバッファ層の平坦化させる効果が最大限に発揮された結果ではないかと解釈している。

【0038】(第5の実施の形態)第1の第2の実施形態記載の構造の内、第1のバッファ層502をGaAlNとした構造を作成したが、GaNを第1のバッファ層に用いた場合と遜色の無い表面状態、素子特性が得られた。

【0039】(第6の実施形態)これまで、製造する素子として半導体レーザを例に取り説明してきたが、次に発光ダイオードの製造工程につき説明する。結晶成長に用いた有機金属気相成長装置は図4に示すものが既略構造図である。図7(a)に、工程断面図を示す。

【0040】ガス導入管45から水素を供給しながら高周波加熱コイル45に通電を開始し、サセプタ42の上に置いたサファイア基板41、71を加熱し、熱電対47の指示が1200℃になるように調整した。以下、熱電対47の指示を単に温度と称する。この温度で10分保持してから温度を600℃まで下げ、安定したところでTMGアンモニアガスの供給を開始し、第1のバッファ層72としてGaNの成長を40nm行った。引き続きTMIを追加供給してIn組成10%のInGaNを第2のバッファ層73として20nm成長した。TMGとTMIの供給を停止し、温度を1200℃に再上昇させた。

【0041】次いで、水素で希釈したシランガスとTMGの供給を開始し、珪素添加のn型GaN層74を4μm成長した。TMGとシランガスの供給を停止した後、温度を800℃まで下げ、安定してからTMGとTMIを供給し、InGaNの多重量子井戸活性層75を作成した。TMG,TMIの供給を停止すると共に昇温を開始し、温度を1200℃に戻し、安定した所でTMAとCp2Mgを供給してマグネシウム添加のp型GalN層76を0.7μm成長させた。TMAの供給を止めてp型GaN層77成長した後、続いて、Сp2Mgの供給を増加してそのままマグネシウム多量添加のp・型GaN層78を0.1μm成長させた。その後、TMGとCp2Mgの供給を停止し、高周波加熱コイル46への通電を停止した。温度が800℃まで下がったところでアンモニアの供給を停止した。

【0042】このウエーハは、p*型GaN層78の最表面を肉眼および光学顕微鏡観察したが、穴や表面状態の特徴的な模様などは観測されなかった。次に断面電子顕微鏡観察によって確認した最表面からn型GaN層74までの距離を基にしてエッチング条件を決定し、メタルマスクを用いた反応性イオンエッチングによってウエーハの一部をn型GaN層74まで掘った(図7(b))。

【0043】次の工程は図7(c)を用いて説明する。 次にn型用のTibAlの合金79を蒸着した。 p^{+} 型 GaN層78上のSiO₂ マスクを弗化水素酸で除去し、n型GaN層74上の前記TiとAlとの合金の上にSiO₂ マスクを付けてからTiとPtとAuの積層構造80を蒸着して、SiO₂ マスクを取り除いた後800℃で10分間窒素雰囲気で熱処理を行うことで n型、p型共にオーム性電極特性を得た。

【0044】以上のように作成した半導体発光累子の断面を電子顕微鏡で観察したところ、各層共に設計通りの膜厚が実現されていた。また、光学特性を測定したところ、発光波長のピークは420nmであり、20mA電流を流すのに2.0Vという低い電圧で良く、また、発光効率は外部量子効率で13.4%と非常に高い効率とが実現できた。40mAにて、この発光ダイオードの寿命試験を行ったところ、1000時間経過後の不良率は1%以下であり、長寿命化がはかられていることが確認された。

【0045】(第7の実施形態)これまでの実施形態の中では、用いる基板としてサファイアの場合のみについて説明してきたが、次に、6H-SiC基板のSi面を用いた場合について説明する。この場合には、第1のバッファ層の組成×をゼロに近づける、即ちA1Nに近い方が良い結果が得られた。但しこの場合には、そのまま第2のバッファ層を成長させるのではなく、一旦、130℃付近まで温度を上昇させ、非晶質のGaA1Nを十分核形成させてから第2のバッファ層を成長することが鍵であることを本発明者等は突き止めている。×が1に近い場合にはこのような高温処理が不要となる分、第2のバッファ層との組み合わせでも十分な効果が出ない場合もあり、やはり6H-SiC基板を用いる場合には×がゼロに近い方が望ましいことが分かった。

【0046】(第8の実施形態)次に、基板材料として、GaNを用いた場合について説明する。単結晶GaN基板は近年注目を集めているが、その成長方法には比較的速い成長速度を特徴とする成長方法が採用される。従って、単結晶GaNは転位密度として1×10³cm⁻²を下回る基板は非常に高価であったり、まず減多に手に入れることも出来ない状況にある。すなわち、基板材料に通常の転位密度のGaNを用いる場合であっても、第1のバッファ層の存在は望ましく、基板からの転位の伝播を止めることが出来るという効果を示すことが、別途行なった本発明者等の実験により明らかになっている。

【0047】これまで述べたきた様な製造方法を採用したところ、良品歩留まりが第1から第8の実施形態に記載した様に従来技術を用いた場合に比べて倍以上に向上した。

【0048】これは、最表面の平坦性が著しく改善されたことに対応した結果であると解釈している。これまで述べてきた各実施形態では、p型電極材料、n型電極材料としていくつかの例を挙げたが、同等以上のオーム性

と接触抵抗の値を示す電極材料及び熱処理方法であれば 良く、種々変形して実施することが出来る。

[0049]

【発明の効果】以上説明したように、第2のバッファ層を第1のバッファ層の直上に形成することによって、その上に成長させる窒化ガリウム係化合物半導体の結晶性が飛躍的に向上する。したがって、本発明の方法で作製した半導体装置では、例えば発光素子の寿命が、特に発光素子がレーザの場合に大幅に改善することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の骨子を説明するためのエピタキシャルウエーハの構造を表わす断面図。

【図2】第1の比較例および従来例を説明するためのエ ピタキシャルウエーハの構造を表わす断面図。

【図3】本発明の作用を説明するための図で、第2のバッファ層のIn組成とその上のGaNエピタキシャル層のエッチピット密度との関係を示す図。

【図4】第1から第4の実施形態に係わる半導体素子の 製造工程を示すための図で、有機金属気相成長装置の断 面概略構成を示す図。

【図5】第2の実施形態に係わる半導体レーザ素子の製造工程の前半を示す図。

【図6】第2の実施形態に係わる半導体レーザ素子の製造工程の後半を示す図で、図5に続く工程を説明するための素子断面図。

【図7】第4の実施形態に係わる半導体発光ダイオードの製造工程を示す図。

【符号の説明】

11、21…基板

12、22…第1のバッファ層Ga_x A_{1-x} N (0≤x ≤1)

13…第2のバッファ層In, Ga_{1-y} N (0<y≤1)

14、23…窒化ガリウム系半導体結晶

41、501、71…サファイア基板

42…サセプタ

4 3…反応容器

44…排気管

45…ガス導入管

46…高周波加熱コイル

47…熱電対

502、72…第1のバッファ層GaN

503、73…第2のバッファ層 InGaN

504、74…n型GaN (コンタクト) 層

505…n型GaA1N(クラッド)層

506…n型GaN (ガイド) 層

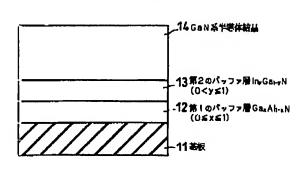
507…活性層

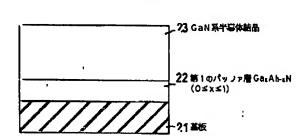
508…p型GaN (ガイド) 層

509…p型GaAIN (クラッド) 層

510、61、77…p型GaN層 511…n型GaN (ブロック) 層 62、78…p*型GaN (コンタクト) 層 75…InGaN多重量子井戸活性層 76…p型GaAlN層 79…n型電極 80…p型電極

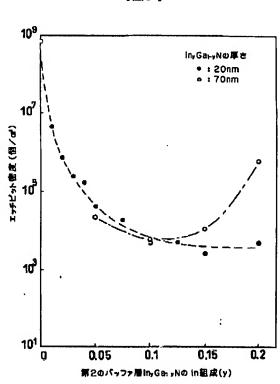
【図1】



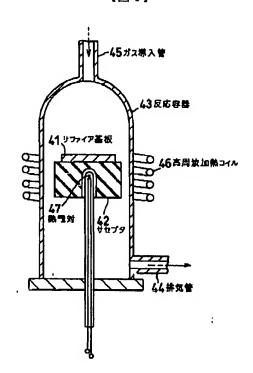


【図2】

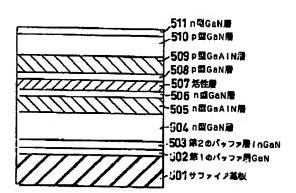
【図3】



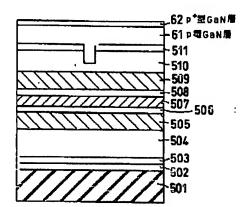
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

